# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-003248

(43)Date of publication of application: 07.01.1997

(51)Int.Cl.

C08L 21/00 B60C 1/00 C08K 5/54 // C08G 75/02

(21)Application number: 08-172835

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing:

13.06.1996

(72)Inventor: SCHOLL THOMAS

(30)Priority

Priority number: 95 19521799

Priority date: 16.06.1995

Priority country: DE

95 19549027

28.12.1995

## (54) RUBBER COMPOUND CONTAINING OLIGOMERIC SILANE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compound containing a rubber, a filler on occasion, a rubber assistant and an oligomeric silane, and useful for a tire having a specifically low rolling resistance and increased kinetic and thermal stabilities.

SOLUTION: This rubber compound containing an oligomeric silane contains (A) a rubber, (B) a filler on occasion, (C) a rubber assistant and (D) at least one silane of the formula: R1R2R3Si-X1-(-Sx-Y-)m-(-Sx-X2-SiR1R2R3)n [R1 to R3 are each a 1-18C alkyl, alkoxy, a 6-12C aryl, etc., capable of containing O, N or S on occasion; X1, X2 are each a linear, a branched or a cyclic and on occasion unsaturated 1-12C alkylene; Y is a linear, a branched or a cyclic and on occasion unsaturated 1-18C alkylene, etc., allowed to be substituted by a 5-12C aryl, etc., and contains O, N or S on occasion; (m) is 1-20; (n) is 1-6; (x) is 1-6]. The component (D) is used by 1-15wt.% based on the used amount of component (A).

#### (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

#### (11)特許出願公開番号

## 特開平9-3248

(43)公開日 平成9年(1997)1月7日

(51) Int.Cl. 4	識別記号 庁内整	理番号 FI		技術表示箇所
C08L 21/00	KDV	C08L 2	21/00 KDV	
B 6 0 C 1/00	7504 —	3B B60C	1/00 Z	
C 0 8 K 5/54		C08K	5/54	
// C 0 8 G 75/02	NTV	C 0 8 G	75/02 NTV	
		審查請求	未請求 請求項の数1 F	D (全 8 頁)
(21)出顯番号	<b>特願平8</b> -172835	(71)出顧人		
(22)出顧日	平成8年(1996)6月13日		パイエル・アクチエンゲゼ BAYER AKTIEN CHAFT	
(31)優先権主張番号	19521799. 3		ドイツ連邦共和国デー5136	8 レーフエル
(32)優先日	1995年 6 月16日		クーゼン(番地なし)	
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)	(72) 発明者	トーマス・ショル	
(31)優先権主張番号	19549027. 4		ドイツ51469ベルギツシユク	プラートパツ
(32)優先日	1995年12月28日		ハ・アルテビツベルフユル	ターシュトラー
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		セ24アー	
		(74)代理人	弁理士 小田島 平吉	

### (54) 【発明の名称】 オリゴマー性シランを含むゴム化合物

(57)【要約】

適するゴム化合物の提供。

【課題】 低い耐ローリング性並びに増大された動的及

【解決手段】 ゴム、式(I)

び熱的安定性を有するゴム成形体、殊にタイヤの製造に

 $R^{1}R^{2}R^{3}Si - X^{1} - (-S_{\chi} - Y -)_{n} - (-S_{\chi} - X^{2} - SiR^{1}R^{2}R^{3})_{n}$  (I)

のオリゴマー性シラン、フィラー及び随時他のゴム補助

剤を含むゴム化合物。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム、フィラー、随時他のゴム補助剤及

式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は同一もしくは相異なり、かつ 随時酸素、窒素または硫黄原子を含有し得るC1~C18 アルキルまたはC<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>アルコキシ基を表わすか、或  $N \& C_6 \sim C_{12} \mathcal{P} \mathcal{I} - \mathcal{N}, C_6 \sim C_{12} \mathcal{P} \mathcal{I} - \mathcal{N} \mathcal{I} + \mathcal{I}, C$  $_7$ ~ $C_{18}$ アルキルアリールまたは $C_7$ ~ $C_{18}$ アルキルアリ ールオキシを表わし、但し基R1~R3の少なくとも1個 はアルコキシ、アリールオキシまたはアルキルアリール オキシ基であり; X¹及びX²は同一もしくは相異なり、 かつ直鎖状、分枝鎖状もしくは環式で、随時不飽和のC  $_1$ ~ $C_{12}$ アルキレン基を表わし、Yは随時 $C_6$ ~ $C_{12}$ アリ ール、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>アルコキシまたはヒドロキシ基で置換さ れていてもよく、かつ随時酸素、窒素もしくは硫黄原子 または芳香族 $C_6 \sim C_{12}$ 基を含んでいてもよい直鎖状、 分枝鎖状もしくは環式で、随時不飽和のC1~C18アル キレン基、並びにC<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>アリーレン基をまたはヘテ ロアリーレン基を表わし、mは1~20の全数を表わ し、nは1~6の全数を表わし、そしてxは1~6の数 を表わす、のシランを含み、ここにシラン(1)を各々 の場合に用いるゴムの量を基準として0.1~15重量 %の量で用いるゴム化合物。

#### 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は新規なオリゴマー性シラン(I) を含むゴム化合物並びにゴム加硫物の製造に対するこれ らのゴム化合物の使用に関する。本発明によるゴム化合 物は成形体の製造、殊に低い耐ローリング性並びに増大 された動的及び熱的安定性を有するタイヤの製造に適す

【0002】改善されたヒステリシス挙動を有する加硫 物は公知であるが、これらのものは数種の望ましくない 特性を有する。かくてヨーロッパ特許第253,365 号にあるニトロアミンをベースとするヒステリシス改善 剤が記載される。しかしながらニトロ転移の危険性のた めに、ニトロ及びニトロソ基を含まぬゴム補助剤が望ま しい。また米国特許第4,690,965号のニトロソア

式中、R1、R2及びR3は同一もしくは相異なり、かつ 随時酸素、窒素または硫黄原子を含有し得るC1~C18 アルキルまたはC<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>アルコキシ基を表わすか、成  $\text{N}\text{id}\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}\text{P}\text{J} - \text{N}\text{L}\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}\text{P}\text{J} - \text{N}\text{L}\text{L}\text{L}\text{L}\text{L}$  $_{7}\sim C_{18}$  アルキルアリールまたは $C_{7}\sim C_{18}$  アルキルアリ ールオキシを表わし、但し基R1~R3の少なくとも1個 はアルコキシ、アリールオキシまたはアルキルアリール オキシ基であり; X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は同一もしくは相異なり、 かつ直鎖状、分枝鎖状もしくは環式で、随時不飽和のC  $_{1}$ ~ $C_{12}$ アルキレン基を表わし、Yは随時 $C_{6}$ ~ $C_{12}$ アリ ール、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>アルコキシまたはヒドロキシ基で置換さ れていてもよく、かつ随時酸素、窒素もしくは硫黄原子 び少なくとも1つの式(I)

#### $R^{1}R^{2}R^{3}Si - X^{1} - (-S_{X} - Y -)_{n} - (-S_{X} - X^{2} - SiR^{1}R^{2}R^{3})_{n}$ (I)

ニリンに関して同様の権利が存在する。更に特殊なジフ ェニルスルフィドを含む減少されたヒステリシス損失を 有するゴム加硫物はヨーロッパ特許第366,952号 から公知である。これらの添加剤は天然ゴム中で有効で なく、そして加えてまたこのものを分解させることが1つの欠点である(これに関しては米国特許第2,470, 948号参照)。ドイツ国特許出願公開第2,141,1 59号、同第2,141,160号及び同第2,225,5 77号において自動車用タイヤの耐ローリング性の改善 に使用し得るオリゴシランが記載される。しかしなが ら、この発明の目的は減少された耐ローリング性に加え てタイヤの製造及び使用中の熱安定性並びにその動的耐 疲労を改善することでもあった。このことは本発明のオ リゴマー性シランを用いて達成される。

【0003】ドイツ国特許出願公開第2,265,382 号に増大された熱安定性を有する加硫物を生じさせるゴ ムの交叉結合に対するポリスルフィド誘導体が記載され る。ヨーロッパ特許第385,072号及び同第530, 590号に同様の化合物が記載される。しかしながら、 加硫物の機械特性は損失を受ける。このことはその減少 された引張強さ及び損なわれた摩耗挙動から明らかにな る。その他、加硫中にヨーロッパ特許第385,072 号及び同第530,590号の化合物は加硫中に望まし くないニトロソアミンを生成させ得る第2級アミンを放

【0004】本発明によるオリゴマー性シラン(I)に より、低い動的ダンピング、改善された熱安定性及び改 善された動的安定性を有する加硫物が得られ、従ってこ のことから品質を損なわずに高温で短時間にゴム製品を 製造するか、または高い使用温度で長期間ゴム部品を使 用し得ることが見い出された。

【0005】従って本発明はゴム、フィラー、随時他の ゴム補助剤及び少なくとも1つの式(I)

#### $R^{1}R^{2}R^{3}Si - X^{1} - (-S_{X} - Y -)_{m} - (-S_{X} - X^{2} - SiR^{1}R^{2}R^{3})_{n}$ (I)

または芳香族C6~C12基を含んでいてもよい直鎖状、 分枝鎖状もしくは環式で、随時不飽和のC<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>アル キレン基、並びにC<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>アリーレン基をまたはヘテ ロアリーレン基を表わし、mは1~20の全数を表わ し、nは1~6の全数を表わし、そしてxは1~6の数 を表わす、のシランを含み、ここにシラン(I)を各々 の場合に用いるゴムの量を基準として0.1~15重量 %の量で用いるゴム化合物を提供する。

【0006】殊に好適な本発明による化合物は例えばX <sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>がメチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレ ンまたはヘキシレン基を表わし、Yがメチレン、エチレ ン、プロピレン、ブチレン、ヘキシレン、シクロヘキシ

レン、オクチレン、デシレン、ドデシレン、2,2'-オキシエチレン、メチレンビス(2,2'-オキシエチレン)、スチレンビス(2,2'-オキシエチレン)、2,2'-オキジエチレン、N-メチル-N', N''-ジエチレンまたは $\alpha,\alpha$ -p-キシリデン基或いは1,2,3-プロビリデン、N,N',N''-トリエチレンまたは1,3,5-s-トリアジニンの如き基を表わし、nが1~6の全数を表わし、mが1~10の全数を表わし、そしてnが1~6の全数を表わし、mが1~10の全数を表わし、そしてnが1~10の全数を表わし、そしてn0の全数を表わし、プロセス技術のために、オリゴマー性または高分子混合物を製造し、そして使用することが多くの場合に簡単である。

【 0 0 0 7 】 本発明によるシラン ( I ) は種々の方法で 製造し得る:

A: HC1の除去を伴なうメルカプト基含有シラン並び にジー及び/または高分子メルカプタンと二塩化硫黄ま たは二塩化二硫黄との反応による。反応は公知の方法で そのままで-30~80℃の温度で随時溶媒例えばアル コールまたは芳香族炭化水素中にて行い得る:

 $R^1R^2R^3Si-X-SH + HS-Y-SH + S_x-Cl_2 \rightarrow R^1R^2R^3Si-X-S$  $x+2(Y-S_{x+2})_m-X-SiR^1R^2R^3 + HCl$ 

反応を行うための方法に対しては例えばホーベン・ウェイル (Houben Weyl)、メトーデン・デル・オルガニッシェン・ヘミー (Methoden der organischen Chemie)、第9巻、88頁以下(1955)及び第E11

巻(1985)、チーメ・ベルラグ (Thieme Verlag)、シュシッツガルト参照。

【0008】B:化合物(I)の製造はポリアルキルシリルエーテル及びポリハロゲン化物をアルコール性溶媒の存在下にて-20~120℃の温度で金属ポリサルファイドと反応させる場合に殊に好適に行い得る:

 $R^1R^2R^3Si-X-Hal + Hal-Y-Hal + Na_2S_x \rightarrow R^1R^2R^3Si-X -S_x (X-S_x)_n-X-SiR^1R^2R^3 + NaHal$ 

好適に用いられる金属ポリサルファイドは式Me₂Sxのものであり、ここにMeはリチウム、ナトリウムまたカリウムを表わし、そして×は2~6の数を表わす。

【0009】アルコール例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、i-ブタノール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、n-オクタノール、i-オクタノール、エチレングリコール、1.2-及び1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1.6-ヘキサンジオール並びにこれらのアルコールと芳香族、脂肪族または環式脂肪族炭化水素、例えばトルエン、シクロヘキサン、ヘキサン、オクタンまたは開鎖もしくは環式エーテル例えばジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン及びそのアルコールとの混合物との混合物を溶媒として好適に用いる。

【0010】殊に好適な化合物(I)は式 【0011】 【化1】

$$(RO)_3 Si \longrightarrow S_x \longrightarrow S_x \longrightarrow Si(OR)_3 \quad II,$$

$$(RO)_3 Si \longrightarrow S_x \longrightarrow S_x \longrightarrow Si(OR)_3 \quad IV,$$

$$(RO)_3 Si \longrightarrow S_x \longrightarrow S_x \longrightarrow Si(OR)_3 \quad V,$$

$$(RO)_3 Si \longrightarrow S_x \longrightarrow S_x \longrightarrow Si(OR)_3 \quad V,$$

$$(RO)_3 Si \longrightarrow S_x \longrightarrow S_x \longrightarrow Si(OR)_3 \quad V,$$

$$(RO)_3 Si \longrightarrow S_x \longrightarrow S_x \longrightarrow Si(OR)_3 \quad V,$$

$$(RO)_3 Si \longrightarrow S_x \longrightarrow S_x \longrightarrow Si(OR)_3 \quad V,$$

$$(RO)_3 Si \longrightarrow S_x \longrightarrow S_x \longrightarrow Si(OR)_3 \quad V,$$

$$(RO)_3 Si \longrightarrow S_x \longrightarrow S_x \longrightarrow Si(OR)_3 \quad V,$$

$$(RO)_3 Si \longrightarrow S_x \longrightarrow S_x \longrightarrow Si(OR)_3 \quad V,$$

$$(RO)_3 Si \longrightarrow S_x \longrightarrow S_x \longrightarrow Si(OR)_3 \quad V,$$

$$(RO)_3 Si \longrightarrow S_x \longrightarrow S_x \longrightarrow Si(OR)_3 \quad V,$$

$$(RO)_3 Si \longrightarrow S_x \longrightarrow S_x \longrightarrow Si(OR)_3 \quad V,$$

$$(RO)_3 Si \longrightarrow S_x \longrightarrow S_x \longrightarrow Si(OR)_3 \quad V,$$

$$(RO)_3 Si \longrightarrow Si(OR)_3 \quad V,$$

$$(RO)_4 Si \longrightarrow Si(OR)_4 \quad V,$$

$$(RO)_5 Si \longrightarrow Si(OR)_5 \quad V,$$

$$(RO)_5 Si$$

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - http://www.sughrue.com

 $n=1\sim 1~0~,$ 

に対応する。

【0015】本発明による式(I)のオリゴマー性シランの添加並びにフィラーの添加は好ましくは $100\sim2$ 00 $\mathbb C$ の組成物温度に行う。しかしながらまた、後でより低い温度( $40\sim100\mathbb C$ )で例えば他のゴム補助剤と一緒に行い得る。

【0016】本発明によるオリゴマー性シラン(I)は 純粋な状態及び不活性有機または無機担体に塗布された 状態の両方で混合工程に加え得る。好適な担体材料はシ リカ、天然もしくは合成ケイ酸塩、酸化アルミニウムま たはカーボンブラックである。

【0017】本発明によるゴム化合物に適するフィラーは次のものである:

- カーボンブラック。この場合に用いるカーボンブラックは火炎スス、炉またはチャンネルブラック法により製造され、そして $20\sim200\,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}$ の表面積を有する例えばSAF、ISAF、IISAF、HAF、FEFまたはGPFブラックである。

【0018】-例えばケイ酸塩の溶液の沈殿またはハロゲン化ケイ素の火炎加水分解により製造され、 $5\sim1000$ 、好ましくは $20\sim400$  m²/g(BE T表面積)の比表面積及び $10\sim400$  n mの一次粒子径を有する高分散性シリカ。またシリカは随時他の金属酸化物例えば A l 、Mg、Ca、Ba、Zn及びTi酸化物との混合酸化物として存在し得る。

【0019】-20~400m²/gのBET表面積及び10~400nmの一次粒子径を有する合成ケイ酸塩例えばケイ酸アルミニウム、アルカリ土金属ケイ酸塩例えばケイ酸マグネシウムまたはケイ酸カルシウム。

【0020】-天然ケイ酸塩例えばカオリン及び他の天然に生じるシリカ。

【0021】 - ガラス繊維及びガラス繊維生成物(マット、ロビング)またはガラス微小球。

【0022】各々の場合にゴム100部を基準として5~150重量部の量の20~400m²/gのBET表面積を有するカーボンブラックまたは20~400m²/gのBET表面積を有するケイ酸塩の溶液の沈殿により製造される高分散性シリカを好適に用いる。

【0023】上記のフィラーを単独にか、または混合物として使用し得る。本法の殊に好適な具体例において、各々の場合にゴム100重量部をベースとして随時0~100重量部のカーボンブラックと一緒にした10~150重量部の薄く着色したフィラー、並びに0.3~10重量部の式(I)の化合物を本化合物の製造に用いる。

【0024】天然ゴムに加え、合成ゴムも本発明によるゴム化合物の製造に適する。好適な合成ゴムは例えばW. ホフマン(Hofmann)、ゴム技術(Rubber Technology)、ジエントナー、ベルラグ(Gentner Verla

g)、シェツッツガルト1980に記載される。これら のものには殊に

BR-ポリブタジエン

ABR-ブタジエン/アクリル酸- $C_{1\sim4}$ アルキルエステル共乗合体

IR-ポリイソプレン

SBR-1~60、好ましくは2~50重量%のスチレン含有量を有するスチレン/ブタジエン共重合体 XSBR-2~50重量%のスチレン含有量及び1~30重量%の共重合された極性単量体の含有量を有するスチレン/ブタジエン共重合体及び他の不飽和極性単量体 例えばアクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチルとのグラフト重合体

IIR-イソブチレン/イソプレン共重合体 NBR-5~60、好ましくは10~50重量%のアク リロニトリル含有量を有するブタジエン/アクリロニト リル共重合体

HNBR-部分的また十分に水添したNBRゴム EPDM-エチレン/プロピレン/ジエン共重合体 並びにこれらのゴムの混合物を含む。自動車用タイヤの 製造に殊に興味あるものは例えばヨーロッパ特許出願公 開第447,066号に記載される種類の随時シリルエ ーテルまたは他の官能基で改質化され得る-50℃以上 のガラス転移温度を有する陰イオン重合されたL-SB Rゴム並びにそのジエンゴムとの配合物である。

【0025】本発明によるゴム加硫物はゴム産業に公知である他のゴム補助剤生成物例えば反応加速剤、抗老化剤、熱安定剤、光保護剤、抗オゾン剤、処理助剤、可塑剤、増粘剤、ブローイング剤、染料、顔料、ワックス、伸展剤、界面活性剤、乳化剤、硫黄を含まぬシリルエーテル、ポリシロキサン、ヒドロキシ含有ポリジメチルシロキサン、有機酸、耐燃剤、金属酸化物並びに活性剤例えばトリエタノールアミン、ポリエチレングリコール及びヘキサントリオールを含有し得る。

【0026】ゴム補助剤は殊に用途に依存して通常の量で用いる。通常量はゴムをベースとして例えば0.1~50重量%の量である。

【0027】オリゴマー性シランは交叉結合剤として単独で使用し得る。カーボンブラックがフィラーのみであるか、またはドイツ国特許出願公開第4,406,947.2号に記載されない式Iのかかるシランを用いる場合、他の交叉結合剤の添加も推奨される。他の公知の交叉結合剤として硫黄または過酸化物を使用し得る。加えて、本発明によるゴム化合物は加硫加速剤を含有し得る。適当な加硫加速剤の例にはメルカプトベンゾチアゾール及び-スルフェンアミド、グアニジン、チウラム、ジチオカルバメート、チオ尿素及びチオカーボネートがある。加硫加速剤及び(カーボンブラックの場合)硫黄または過酸化物はゴムをベースとして0.1~10重量

%、好ましくは0.1~5重量%の量で用いる。

【0028】本発明によるゴム化合物の加硫は随時10 ~200バールの圧力下にて100~200℃、好まし くは130~180℃の温度で行い得る。

【0029】ゴムは通常の混合装置例えばシリンダー、内部混合機及び混合押出機中にてフィラー、随時ゴム補助剤及び本発明によるオリゴマー性シラン(I)と混合し得る。

【0030】本発明によるゴム加硫物は成形体の製造例 えばケーブルジャケット、ホース、トランスミッシュン ベルト、ローラーコーティング、タイヤ、靴底、ガスケ ット、及びダンピング部品の製造に適する。

[0031]

【実施例】

実施例1

 $(Et0)_{3} Si-CH_{2} CH_{2} CH_{2}-(S_{4}-CH_{2} CH_{2}-O-CH_{2}-O-CH_{2} CH_{2})n-S_{4}-CH_{2} CH_{2} CH_{2}-Si (OEt)_{3}$ 

n=2

無水N  $a_2$  Sをエタノール400ml及びトルエン400mlの溶媒混合物中で硫黄144g(4.5モル)と共に還流下に1時間加熱した。次に第1の3-クロロプロピルトリエトキシシラン240.4g(1モル)及び還流下で1時間加熱した後にビス(2-クロロエチル)ホルマール173.0g(1モル)を加えた。混合物を更に10時間還流した後、このものを沪過し、そして溶液を真空中で蒸発させた。200mPa·s(25°C)の粘度を有する褐色の油475gが得られた。

【0032】元素分析:

[0033]

#### 【表1】

	С	Н	S	Si	
計算値	33. 7	6, 2	38. 5	5. 8	%
実測値	33. 4	6. 3	39. 0	5. 3	%

【0034】実施例2

 $(Et0)_3 Si - CH_2 CH_2 CH_2 - (S_4 - CH_2 CH_2 - 0 - CH_2 - 0 - CH_2 CH_2) n - S_4 - CH_2 CH_2 - Si (OEt)_3$ 

n=3

実施例1の方法に従った。無水硫化ナトリウム117g  $(1.5 \pm \mu)$ を硫黄144g  $(4.5 \pm \mu)$ 、3-クロロプロピルトリエトキシシラン183.9g  $(0.765 \pm \mu)$ 及びビス  $(2-2 \pm \mu)$  かれマール197.5g  $(1.142 \pm \mu)$  と反応させた。 $500 \pm \mu$  の粘度を有する褐色の油453gが得られた。

【0035】元素分析:

[0036]

【表2】

	С	Н	S	Si	
計算值	32, 2	5. 9	41. 7	4. 6	%
実測値	32. 4	5. 9	41. 2	4. 4	%

【0037】実施例3

 $(Et0)_{3} Si-CH_{2} CH_{2} CH_{2}-(S_{4}-CH_{2} CH_{2}-O-CH_{2}-O-CH_{2} CH_{2})n-S_{4}-CH_{2} CH_{2} CH_{2}-Si (OEt)_{3}$ 

n=4

実施例1の方法に従った。無水硫化ナトリウム97.5  $g(1.25 \pm \nu)$ を硫黄120 $g(3.75 \pm \nu)$ 、3 -クロロプロピルトリエトキシシラン120 $g(0.5 \pm \nu)$ 及びビス(2-クロロエチル)ホルマール173 $g(1 \pm \nu)$ と反応させた。880 $\mu$ Pa·s(25 $\mu$ C)の粘度を有する褐色の油351gが得られた。

【表3】

	Ç	Н	S	Si	
計算值	31. 3	5. 6	43, 9	3. 8	%
実測値	31. 3	5. 6	41.6	4. 0	%

【0038】元素分析:

[0039]

【0040】実施例4

 $(Et0)_{3} Si - CH_{2} CH_{2} - (S_{4} - CH_{2} CH_{2} - O - CH_{2} CH_{2} - O - CH_{2} CH_{2}) n - S_{4} - CH_{2} CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} CH_{2} -$ 

n=2

実施例 1 の方法に従った。無水硫化ナトリウム58.5 g (0.75 モル)をエタノール500 ml中で硫黄72 g (2.25 モル)、3 - クロロプロピルトリエトキシシラン120.2 g (0.5 モル)及び1,2 - ビス (2 - クロロエトキシ)エタン93.5 g (0.5 モル)と反応させた。褐色の油223 g が得られた。

【表4】

	С	Н	S	Si	
計算值	35. 1	6. 4	37. 4	5. 5	%
実測値	35. 3	6. 5	36. 5	6.0	96

【0041】元素分析:

[0042]

【0043】実施例5

 $(Et0)_{3} Si - CH_{2} CH_{2} CH_{2} - (S_{4} - CH_{2} CH_{2} - CH_{2} CH_{2} - CH_{2} CH_{2}) n - S_{4} - CH_{2} CH_{2} CH_{2} - Si (OEt)_{3}$ 

n=3

実施例1の方法に従った。無水硫化ナトリウム234g (3モル)をエタノール1020m及びトルエン441 ml中で硫黄288g (9モル)、3-クロロプロピルトリエトキシシラン367.8g (1.53モル)及び1.6-ジクロロヘキサン355.9g (2.295モル)と反応させた。褐色の油861gが得られた。

【0044】元素分析:

[0045]

【表5】

	С	Н	S	Si	
計算值	36. 8	6. 6	43. 6	4.8	%
実測値	36. 7	6. 5	43. 2	4. 7	%

【0046】実施例6(ゴム化合物及び加硫物の製造)次の化合物を内部混合機中にて140℃で5分以内に製造した。最後に、硫黄及び加速剤並びに式Iの生成物を50℃で加えた。

【0047】 【表6】

	<b>A</b> *	B*	С	D	E	F
E-SBR Buna EN 1712(HULS)	103	103	103	103	103	103
E-SBR Buna EN 1500(HULS)	25	25	25	25	25	25
カーボンブラックN339	80	80	80	80	80	80
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2
酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5
抗オゾン剤Vulcanox 4020(Bayer)	1	1	1	1	1	1
酸化防止剤Vulcanox HS(Bayer)	1	1	1	1	1	1
硫黄	1.	5 1. 2	1. 2	1.	2 0	0
CBS, Vulkacite CZ(Bayer)	1.	2				
ドイツ国特許出願公開第2, 255, 577号によるビス(トリエトキシシリル-プロビ/テトラスルフィド	<b>ル</b> )			0		•
	0	1	0	0	0	0
実施例2による化合物	0	0	1	0	2	0
実施例5による化合物	0	0	0	1	0	2
DIN53, 529による190℃での45分後の トルクレベル(最高光)	84	90	96	96	100	1009
*比較例						

【0048】次にゴム化合物の加硫挙動を190℃でFrank-Vulkameter DIN 53529, Bayer System中にて試験した。表中、45分後のトルクレベルを最大値の%として表わす。従って高い値は熱的に安定した加硫物に対応し、そして低い値は熱的に不安定な加硫物に対応する:本発明による化合物を用いて熱安定性に関して顕著な利点が得られることは明らかである。

【0049】実施例7

下記の化合物を内部混合機中にて140℃で5分以内に

製造した。化合物を冷却した後、再度内部混合機中にて3分間混練した。最後に次の加速剤を50℃で加えた: N-シクロヘキシルメルカプトベンゾチアゾールスルフェンアミド(Vulkacit CZ)、ジフェニルグアニジン(Vulkacit D)及びテトラベンジルチウラムジスルフィド。加硫を160℃で40分以内で行った。

[0050]

【表7】

	G	Бж
化合物の成分:		
L-SBR Buna VSL 1954 S 25(Bayer)	75	75
BR Buns CB 11(Bayer)	25	25
シリカ: Yulkasil S(Bayer)	80	80
カーボンブラック:Corax N 339	6	6
芳香族油:Renopal 450(Rheinchemie)	32. 5	32. 5
酸化亜鉛	2. 5	2. 5
抗オゾン剤: Yulkanox 4020(Bayer)	1	1
抗オゾン割ワックス: Antilux 654(Rheinchenie)	) L.5	1.5
実施例2による化合物	6. 5	
ドイツ風特許出願公開第2, 255, 577号による ビス-(トリエトキシシリルプロピル)-		
テトラスルフィド		6. 5
N-シクロヘキシル-メルカプトベンゾチアゾール スルフェンアミド/Yulkacit CZ(Bayer)	1.5	1. 5
テトラベンジルチウラムジスルフィド/		
Perkacit TBzTU(Akzo)	0. 2	0. 2
ジフェニルグアニジン/Yulkacit D(Bayer)	2	2
加强動力学:		
Monsanto MDR 2000 160℃		
t-06(分)	3. 2	8. 6
t-90(分)	18. 7	16. 2
加硫物の特性:		
160℃での加硫/40分		
100%伸びでのモジュラス値(IPA)	2. 4	1. 8
300%伸びでのモジュラス値(IIPs)	7. 5	4. 9
引張強き(MPa)	18. 1	14. 4
破断時の伸び(光)	610	685
23℃での硬さ(ショアA)	68	62
70℃での硬さ(ショアA)	62	51
23℃での弾性(%)	25	24
70℃での弾性(%)	41	38
摩耗(DIN 53 516)	98	105
60℃でのタン・デルタ	0.	15 0. 184
*=比較例		

【0051】測定された物理値は本発明による化合物は 比較化合物よりゴムの加硫にかなり有効であることを示す。

【0052】本発明の主なる特徴及び態様は以下のとお

 $R^{1}R^{2}R^{3}Si - X^{1} - (-S_{X} - Y -)_{m} - (-S_{X} - X^{2} - SiR^{1}R^{2}R^{3})_{n}$  (I)

りである。

式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は同一もしくは相異なり、かつ随時酸素、窒素または硫黄原子を含有し得る $C_1 \sim C_{18}$  アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$  アルキン茎を表わすか、或いは $C_6 \sim C_{12}$  アリール、 $C_6 \sim C_{12}$  アリールオキシ、 $C_7 \sim C_{18}$  アルキルアリールまたは $C_7 \sim C_{18}$  アルキルアリールまたは $C_7 \sim C_{18}$  アルキルアリールオキシを表わし、但し基 $R^1 \sim R^3$  の少なくとも 1 個はアルコキシ、アリールオキシまたはアルキルアリールオキシ基であり; $X^1$  及び $X^2$  は同一もしくは相異なり、かつ直鎖状、分枝鎖状もしくは環式で、随時不飽和の $C_1 \sim C_{12}$  アルキレン基を表わし、Yは随時 $C_6 \sim C_{12}$  アリール、 $C_1 \sim C_8$  アルコキシまたはヒドロキシ基で置換されていてもよく、かつ随時酸素、窒素もしくは硫黄原子

【0053】1. ゴム、フィラー、随時他のゴム補助剤 及び少なくとも1つの式(I)

または芳香族 $C_6 \sim C_{12}$ 基を含んでいてもよい直鎖状、分枝鎖状もしくは環式で、随時不飽和の $C_1 \sim C_{18}$ アルキレン基、並びに $C_6 \sim C_{12}$ アリーレン基をまたはヘテロアリーレン基を表わし、mは $1 \sim 20$ の全数を表わし、nは $1 \sim 6$ の全数を表わし、そしてxは $1 \sim 6$ の数を表わす、のシランを含み、ここにシラン(I)を各々の場合に用いるゴムの量を基準として $0.1 \sim 15$ 重量

%の量で用いるゴム化合物。 【0054】2. ゴム加硫物の製造に対する上記1に記載のゴム化合物の使用。

【0055】3. タイヤの製造に対する上記1に記載の ゴム化合物の使用。